

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный  
исследовательский государственный университет"**

**Факультет естественных наук**

**УТВЕРЖДАЮ**



Декан ФЕН НГУ, профессор

Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

**Физические методы в катализе и адсорбции:  
Методы аналитической химии в катализе**

**Программа лекционного курса, практикума и самостоятельной  
работы студентов**

Курс 4–й, VIII семестр  
Учебно-методический комплекс

Новосибирск, 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 4-го курса факультета естественных наук, направление подготовки 020100 «Химия (бакалавр)». В состав пособия включены: программа курса лекций " Методы аналитической химии в катализе", структура курса и методические указания к выполнению курсовой работы. Кроме того, приведен набор типовых задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы.

Составитель: Малахов В. В., профессор

© Новосибирский государственный университет, 2014

## **Аннотация рабочей программы**

Модуль «Методы аналитической химии в катализе» входит в состав дисциплины «Физические методы в катализе и адсорбции» и относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой катализа и адсорбции.

Программа содержит сведения о основных современных методах аналитической химии, применяемых для определения химического состава катализаторов, исходных веществ и продуктов каталитических реакций.

Модуль нацелен на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-10, профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-8.

Преподавание модуля предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, практические занятия (практикум), консультации, сдача зачета, самостоятельная работа студента.

Программой модуля предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. В течение курса контролируется посещаемость студентами лекций и практических занятий. Предоставляется возможность самостоятельно решить предлагаемый набор задач для контроля усвоения материала курса и формирования вопросов для консультации.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за курс студент может получить на письменном зачете в конце курса.

Общая трудоемкость модуля составляет 1,5 зачетных единицы. Всего 54 академических часа. Программой модуля предусмотрены 14 часов лекционных, 12 часов практических занятий, 2 часа прохождения зачета, а также 26 часов самостоятельной работы студентов.

### **1. Цели освоения дисциплины**

Модуль «Методы аналитической химии в катализе» предназначен для того, чтобы ознакомить студентов с методами современной аналитической химии и специфическими особенностями их применения для определения химического состава катализаторов, исходных веществ и продуктов каталитических реакций.

### **2. Место дисциплины в структуре ООП**

Модуль «Методы аналитической химии в катализе» входит в состав дисциплины «Физические методы в катализе и адсорбции» и относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр).

Модуль «Методы аналитической химии в катализе» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физическая химия;
- Аналитическая химия;
- Инструментальные методы анализа;
- Органическая химия;
- Химия твердого тела;

- Основы компьютерной грамотности.

Результаты освоения модуля используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Научно-исследовательская практика;
- Итоговая государственная аттестация.

### **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:**

#### **• общекультурные компетенции:**

- *использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);*
- *умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);*
- *владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);*
- *умеет работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);*

#### **• профессиональные компетенции:**

- *понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);*
- *владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);*
- *обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);*
- *обладает навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);*
- *обладает базовыми навыками работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);*
- *владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);*

#### **В результате освоения модуля обучающийся должен:**

- уметь выбрать метод для решения задач химического анализа при определении химического состава катализаторов, исходных веществ и продуктов каталитических реакций.
- знать области и границы применения выбранного метода при его применении для решения задач катализа.
- уметь самому использовать выбранный метод при решении практических задач и уметь общаться со специалистами-аналитиками при необходимости использовать в работе уникальные приборы и методы анализа.

#### 4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 1,5 зачетных единицы. Всего 54 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)								Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)	
				Лекция	Семинарские занятия	Лабор. работа	Контр. работа	Кolloквиумы	Домашние задания	Самост. работа	Зачет		Экзамен
1	Основные положения аналитической химии	8	1	3						4			
2	Методы химического анализа катализаторов	8	2	6						4			
3	Методы определения химического состава исходных веществ и продуктов каталитических реакций	8	3	3						4			
4	Методы анализа катализаторов 1.Рентгенофлуоресцентная спектрометрия 2.Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	8	5			4				4			
5	Методы термического анализа катализаторов	8	6			4				4			
6	Методы хроматографии и хромато-масс-спектроскопии	8	7			4				4			
										4	2		Зачет
<b>Всего:</b>				<b>12</b>		<b>12</b>				<b>28</b>	<b>2</b>		

## Программа курса

### “Методы аналитической химии в катализе”

#### 1. Общие положения химического анализа

Пробоотбор и подготовка проб к химическому анализу.

Метрология химического анализа.

#### 2. Методы определения качественного и количественного элементного состава катализаторов.

Спектральные атомно-эмиссионные методы

- пламенная фотометрия

- атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

Атомно-абсорбционная спектофотометрия

Рентгено-флуоресцентная спектроскопия

Рентгеноспектральный микроанализ

#### 3. Химические методы определения фазового состава гетерогенных катализаторов.

Метод дифференцирующего растворения

#### 4. Методы молекулярного анализа исходных веществ и продуктов каталитических реакций.

Хроматография

- основные принципы и разновидности хроматографических методов

- хроматограмма

- элюционные характеристики (удерживаемый объем, характеристика эффективности и селективности разделения)

- схема газового хроматографа

- хроматографические колонки: типы, области применения

- хроматографические сорбенты и неподвижные жидкие фазы, их разновидности

- хроматографические детекторы (неселективные, селективные; концентрационные, потоковые; катарометр, ПИД, ДЭЗ)

- определение качественного состава смесей, индексы Ковача

- определение количественного состава смесей

Хромато-масс-спектроскопия

- Принципы работы и схема хромато-масс-спектрометра

#### 5. Термоаналитические (термографические) методы

Физические и химические процессы, проходящие при нагревании веществ

Термический анализ

Термогравиметрия

Дифференциальный термический анализ

#### 6. Методическая и справочная литература по химическому анализу

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- **Химия ≡ анализ + синтез**
- **Анализ – определение:**
  - химического состава,
  - пространственной структуры,
  - свойств вещества (*химических, физических*)

### **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА:**

простого и сложного - многоэлементного и многофазового.

- *ЭЛЕМЕНТНЫЙ*
  - *МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ФАЗОВЫЙ*
  - *СОСТАВ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ*
- ❖ *РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ФАЗ*  
❖ *ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ВО ВРЕМЕНИ*

### **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.**

- ❖ Обычно названия этих методов связывают с названием метода, применяемого на последней стадии химического анализа - стадии определения. Это – титриметрические, спектрометрические, колориметрические, электрохимические, хроматографические и др. методы.
- ❖ Но процесс химического анализа более сложен и состоит и из других немаловажных стадий.
  - Отбор и приготовление проб
  - Разложение проб
  - Разделение определяемых компонентов пробы
  - Концентрирование определяемых компонентов пробы
  - Определение компонентов пробы – качественное и/или количественное

### **ОТБОР И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА**

Вид анализируемого материала.

1. Гомогенный раствор
2. Жидкости, содержащие взвешенный материал
3. Твердые зернистые вещества

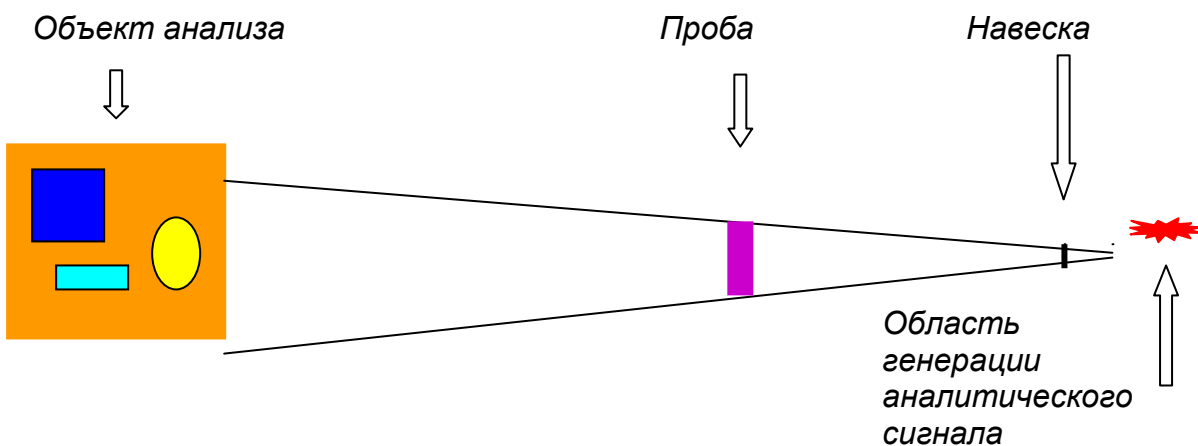
#### 4. Твердые вещества в компактной форме

**Весь процесс пробоотбора можно разделить на три стадии.**

1. Составление большой пробы.
2. Уменьшение большой пробы до объема, подходящего для лабораторного анализа: (измельчение – квартование) → (измельчение – квартование) → (измельчение – квартование) и т.д.
3. Приготовление лабораторной пробы.
  - Для зернистого материала уменьшение размера пробы должно сопровождаться уменьшением размера частиц.
  - При приготовлении пробы необходимо обеспечить сохранение ее состава.

#### Проба вещества и пробоотбор

- **Проба** – часть анализируемого материала (объекта), представительно отражающая его химический состав.
- **Навеска** – определенная часть пробы, используемая при выполнении единичного определения, т.е. однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа
- **Параллельные определения** – несколько единичных определений для одной пробы.



- ◆ **Полная дисперсия аналитического метода  $V$  – сумма дисперсий отдельных стадий химического анализа:**

$$V = V_{\text{отбор пробы}} + V_{\text{приготовление пробы}} + V_{\text{анализ пробы}}$$



## ***ЭТИКЕТКА НА КОНТЕЙНЕРЕ С ПРОБОЙ***

Содержание этикетки должно в полной мере характеризовать объект анализа. По меньшей мере, необходимо указать:

1. Лаборатория, группа, Ф.И.О.
2. Название и/или шифр катализатора
3. № образца
4. Дата.

## **МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ**

- **Растворение**
- **Сплавление**

## **Методы разделения (и концентрирования)**

### Жидкие и газообразные вещества

- Избирательное осаждение
- Избирательное окисление или восстановление
- Экстракция
- Маскирование
- Избирательная отгонка
- Хроматография

### Твердые вещества

- Избирательное растворение
- Избирательная отгонка

## **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Реакции в растворах -

- кислотно-основное,  
окислительно-восстановительное,  
комплексометрическое
- 
- 
- 

Титрование:

Электрогравиметрия  
Фотометрия  
Нефелометрия

Поглощение излучения -

- 
- 
- 
- 

**ультрафиолетовое  
видимое  
инфракрасное  
рентгеновские лучи**

Испускание излучения –

- атомная флуоресценция
- люминисценция
- пламенная фотометрия
- эмиссионная спектроскопия
- рентгеновская флуоресценция

Аналитический сигнал

*На заключительных стадиях процесса анализа проводят:*

- обнаружение компонента
- определение его количества.

С этой целью измеряют **аналитический сигнал**.

*Иногда прямо измеряют массу определяемого компонента (элементарная сера, углерод и т.д.).*

В большинстве методов аналитическим сигналом служит среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента.

Измеряемые величины: сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д.

*При обнаружении компонента фиксируют появление аналитического сигнала.*

*При определении количества компонента измеряют величину аналитического сигнала.*

При измерении аналитического сигнала учитывают:

- **полезный аналитический сигнал**, являющийся функцией содержания определяемого компонента,
- **аналитический сигнал фона**, обусловленный примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца,
- **«шумы»**, возникающие в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре.  
Эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал.

Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении **контрольного (холостого) опыта**, когда через все стадии анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента.

Полезный сигнал находят по разности между измеренным аналитическим сигналом пробы и сигналом фона.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента.

### Три основных метода нахождения концентрации определяемого компонента:

1. метод градуировочного графика,
2. метод стандартов,
3. метод добавок.

### Техника химико-аналитических работ

<i>Техника работы</i>	Количество вещества, г
Макро	$>10^{-1}$
Полумикро	$10^{-2} - 10^{-1}$
Микро	$10^{-3} - 10^{-2}$
Ультрамикро	$10^{-6}$
Субмикро (нанограммовая)	$10^{-9}$

### Способы выражения содержания определяемых веществ

Вид пробы	Способ выражения	Примечание
Твердое вещество	Массовые проценты, % масс. Мольные проценты, % моль.	Для основных компонентов и примесей
	Части: на миллион, <i>ppm</i> , на миллиард, <i>ppb</i> , на триллион, <i>ppt</i> .	Для следовых количеств
Жидкости и газы	Объемные проценты, <i>моль·л<sup>-1</sup></i> ; <i>г·л<sup>-1</sup></i>	Для основных компонентов и примесей
	Части: на миллион, <i>ppm</i> , на миллиард, <i>ppb</i> , на триллион, <i>ppt</i> .	Для следовых количеств

## ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

### Случайная и систематическая погрешности

- Случайная погрешность  $F$  характеризует **воспроизводимость** методики анализа.

Случайные погрешности возникают в процессе измерения в результате субъективных или аппаратных помех; их никогда нельзя полностью избежать.

- Систематическая погрешность  $A$  характеризует **правильность** анализа.

Систематические погрешности характеризуют отклонение результата измерения от истинного значения; их можно выявить и с помощью соответствующих поправок и устранить.

- **МЕТОДИКА АНАЛИЗА СЧИТАЕТСЯ «ПРАВИЛЬНОЙ» ТОЛЬКО В ТОМ СЛУЧАЕ, ЕСЛИ**

истинное значение  $\mu$  находится внутри интервала  $F(w_y)$  – размаха отдельных значений измеряемой величины  $w_e$ .

- Разность  $[(w_y)_{\text{сред.}} - \mu]$  соответствует систематической ошибке.  
Здесь  $(w_y)_{\text{сред.}}$  – среднее значение, полученное из результатов отдельных измерений.

Обычно используют среднеарифметическое из не менее чем трех результатов.

Согласно математической статистике, среднее из  $n$  измерений в  $n$  раз надежнее единичного измерения; для  $n = 3$  в 1.73 раза.

### Предел обнаружения.

Предел обнаружения  $c_{\text{min,P}}$  – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью.

Статистическими методами показано:

$$c_{\text{min,P}} = 3 s_{\text{фон}} / S$$

$s_{\text{фон}}$  – стандартное отклонение сигнала фона,

$S$  – **КОЭФФИЦИЕНТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ.**

### Диапазон определяемых содержаний.

В количественном анализе обычно приводят **диапазон определяемых содержаний** – область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой и ограниченная нижней и верхней границей определяемых содержаний.

Выделение **диапазона определяемых содержаний** обусловлено возможностью измерения аналитического сигнала с заданной точностью.

### Результаты химического анализа:

**их значение и ответственность аналитика.**

- Научное: от открытия до псевдооткрытия

- Практическое: контроль технологических процессов и т.п.
- Экономическое: сертификация продукции и т.п.
- Юридическое: судебные решения, таможенный контроль и т.п.
- Предотвращение нештатных ситуаций: аварии, контроль в аэропортах, охрана здоровья и т.п.

Реактивы, посуда, приборы, техника анализа

- Чистота
- Аккуратность
- Прецизионность

### Проверка правильности результатов анализа

- Проверка по стандартным образцам
- Сопоставление с другими методами
- Проверка методом добавок
- Проверка систематической погрешности:  
 вариация различных факторов или параметров аналитического процесса –  
*t °С, рН, навеска пробы и т.п.*

Обнаружение систематических ошибок

$x, x'$  – измеренные величины

$q$  – навеска

$a$  – систематическая (постоянная) ошибка

Для нахождения постоянной ошибки  $a$  выполняют два параллельных определения с различными навесками ( $q_1 \neq q_2$ )

- Если постоянная ошибка отсутствует,  
 $a = 0$ , то

$$(x_1 : q_1) = (x_2 : q_2) \quad (1)$$

- Если проявляется постоянная ошибка  $a$ , то

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 + a \\ x'_2 &= x_2 + a \end{aligned} \quad (2)$$

Подставляя эти выражения (2) в уравнение (1) и решая его относительно  $a$  при  $q_1 = 2q_2$  получим

$$a = 2x'_2 - x'_1 \quad (3)$$

## Воспроизводимость результатов химического анализа

Среднее арифметическое значение результата анализа, $C_R$	Стандартное отклонение, $S$	Относительное стандартное отклонение, $S_r$
$C_R = \Sigma C_i / n$	$S = \sqrt{\Sigma (C_R - C_i)^2 / (n - 1)}$	$S_R = (S / C_R) \times 100\%$

$C_i$  – единичное определение,

$n$  – число параллельных определений.

$(n - 1) = (n - m) -$  число степеней свободы  $f$ ,

где  $m$  – число проб (в данном случае  $m = 1$ )

## Три класса результатов анализа

1.	$S_R \leq 1 \%$	Прецизионные результаты, очень дорогие...
2.	$S_R = 2 - 5 \%$	Обычная точность химического анализа
3.	$S_R \geq 10 - 15 \%$	Грубые результаты

## 2. АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ, НОСИТЕЛЕЙ, СОРБЕНТОВ

Основные этапы создания и эксплуатации катализаторов и носителей, сорбентов

1. Этап исследования - поиск оптимальных состава и структуры.

Параметры оптимизации:

- каталитические свойства (активность, селективность),
- дисперсность (удельная поверхность, пористая структура, гранулометрия),
- механическая,
- термическая и
- химическая стойкость и др.

2. Разработка способов приготовления и технологии производства.

3. Промышленное производство
  - ❖ Готовый катализатор

### 1. 4. Хранение и транспортировка

5. Использование в каталитическом процессе
  - Активация и др.
  - Регенерация
  - ❖ Отработанный катализатор
    - Извлечение полезных компонентов.

На всех этапах создания и эксплуатации катализаторов и носителей возможно изменение их качественного и количественного химического состава.

### Причины изменения химического состава:

- преднамеренные, обусловленные новыми параметрами оптимизации свойств катализаторов и носителей;
- «систематические»:
  - воздействие реакционной среды,
  - условия каталитических процессов - температура, скорости протоков, механическое воздействие и т.п.;
- «случайные»:
  - нерегламентированное изменение состава исходных компонентов в процессах приготовления и эксплуатации,
  - нарушение технологических параметров.
  - отравление каталитическими ядами.

### **Гетерогенные катализаторы и носители,**

а также исходные и промежуточные продукты их приготовления могут существовать в самой различной форме.

- Порошки, гранулы (в т.ч. микрогранулы), сетки, блоки.
- Массивные, нанесенные, многослойные
- Металлические, оксидные, сульфидные, цеолитные и т. п.
- Восстановленные, окисленные, осерненные.
- Исходные, активированные, отравленные, спеченные, отработанные, регенерированные.
- Просушенные, прокаленные, плавленые.

### **Гомогенные катализаторы**

- Водные системы
- Неводные системы
- Гетерофазные системы (ж-ж, т-ж)

## **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ**

### **Элементный состав**

- В состав катализаторов может входить от 1 до более чем 10-ти химических элементов.
- В целом для приготовления катализаторов используют – в различных сочетаниях и количественных соотношениях почти все элементы Периодической системы, исключая, возможно, элементы группы инертных газов и некоторые другие (актиноиды).
- Чаще всего используют: Cu, Fe, K, Mg, Al, Si, S, а также Ag, C, Cl, Co, Cr, H, Mn, Mo, Ni, P, V, Zn, F, Pt, Pd, Ti, W и др.
- Количественное содержание элементов в составе катализаторов колеблется от 0,001% до десятков %.

### **Фазовый состав**

- Отличается большим разнообразием и сложностью.



- В работающих катализаторах могут сосуществовать твердые, жидкие и газообразные фазы.
- Твердые фазы могут быть аморфными и кристаллическими фазами постоянного и переменного состава.
- Состав фаз переменного состава может быть пространственно однородным и пространственно неоднородным.

## **ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КАТАЛИЗАТОРОВ, НОСИТЕЛЕЙ, СОРБЕНТОВ.**

### **Методы определения качественного и количественного элементного состава.**

В настоящее время для определения элементного состава катализаторов и других веществ в наибольшей степени используют спектрометрические методы.

1. Спектральные атомно-эмиссионные методы:
  - пламенная фотометрия (ПФ),
  - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).
2. Атомно-абсорбционная спектофотометрия (ААС).
3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС).
4. Рентгеноспектральный микроанализ (микронзонд).

Эти методы можно подразделить на многоэлементные (ПФ, АЭС ИСП, РФС) и одноэлементные (ААС).

Вместе с тем, на практике применяют химические и физико-химические методы анализа:

- гравиметрические,
- титриметрические,
- спектрофотометрические,
- электрохимические.

Что необходимо знать о каждом из этих методов?

- Их физические и химические принципы,
- устройство и схемы приборов,
- метрологические характеристики,
- области применения,
- основные объекты анализа.

### **Методы определения фазового состава.**

- Физические структурные методы (РФА, ИК, ЯМР,  $\gamma$ -резонансная спектроскопия).
- Химический метод дифференцирующего растворения.

### **Методы определения состава поверхности.**

- ❖ Состав поверхности:
  - собственно твердых фаз,
  - поверхностные химические соединения,
  - сорбционные слои.
  
- ❖ Методы:
  - Масс-спектрометрия вторичных ионов
  - Фотоэлектронная спектроскопия, ЭСХА
  - Оже-спектроскопия

**Основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику.**

1. Содержание определяемого компонента в объекте анализа.
2. Чувствительность метода или методики определения компонента
3. Избирательность метода
4. Точность анализа
5. Экспрессность анализа
6. Автоматизация анализа

**Другие требования.**

1. Анализ без разрушения образца
2. Локальный анализ
3. Пространственное разрешение
4. Анализ на расстоянии

2.

3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

*К спектроскопическим методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.*

*Эти взаимодействия приводят к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде*

- поглощения излучения,
- отражения и
- рассеяния электромагнитного излучения.

**Использование спектров в аналитической химии**

- Качественный анализ.

Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения максимумов линий (полос) в электромагнитном спектре. Эти максимумы определяются только природой вещества и не зависят от концентрации. Для идентификации вещества следует использовать спектральную ось абсцисс.

- Количественный анализ.

Для количественного анализа следует использовать интенсивность линий, т.е. спектральную ось ординат.

Для количественного анализа важнейшим показателем является также ширина линий. При наложении спектральных линий компонентов пробы значения их аналитических сигналов искажаются, что приводит к систематическим погрешностям определения.

## АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (АЭС)

### Факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий

- Процессы, проходящие при поступлении вещества пробы в плазму:

Все процессы являются равновесными и зависящими от температуры.

1. Испарение  $[MeX] \leftrightarrow MeX$
2. Диссоциация  $MeX \leftrightarrow Me + X$
3. Возбуждение  $Me \leftrightarrow Me^*$
4. Ионизация  $Me \leftrightarrow Me^+ + e$

- Степень ионизации (%) при различной температуре

Элемент	3000 К	4000 К	6000 К	8000 К
K	1.8	3	40	85
Ca	0.01	0.5	8	46
Zn	$\sim 10^{-8}$	$10^{-2}$	0.5	4

- *Эффекты матрицы*

Относительно высокие температуры плазмы.

*Процессы 1, 2 подвержены влиянию конкурирующих химических реакций – влиянию анионов (фосфаты, силикаты, бораты и т. д.), образующих труднолетучие малодиссоциирующие соединения.*

Относительно низкие температуры плазмы.

*Процессы 3, 4: присутствие легкоионизируемых катионов (щелочные металлы) смещает равновесия в обратную сторону.*

## Источники возбуждения

- Газовое пламя (растворы, вводятся пламя в виде аэрозоля)
- Индуктивно связанная плазма (растворы, вводятся плазму в виде аэрозоля)
- Дуговой разряд постоянного тока (металлы, неметаллы (порошки); электроды металлические и угольные)
- Высоковольтная искра (металлы; электроды металлические)

## Диспергирование излучения

- ◆ Призмы
- ◆ Дифракционные решетки

Качество диспергирующей системы характеризуется двумя основными параметрами – разрешением и дисперсией.

- Разрешение  $A$  – минимальное различие по длине волны ( $\Delta\lambda$ ) для двух линий, которые еще можно отличить друг от друга.

$$A = \lambda/\Delta\lambda$$

где  $\lambda$  средняя длина волны этих двух линий.

- Дисперсия прибора  $D$  характеризует расстояние между спектральными линиями в фокальной плоскости  $\Delta d$ :

$$D = \Delta\lambda / \Delta d, \quad [\text{нм/мм}]$$

### • Призмы

Диспергирующая способность призм основана на зависимости показателя преломления от длины волны излучения.

Разрешающая способность призмы  $A = \lambda/\Delta\lambda$  определяется размером и материалом призмы.

$$A = \lambda/\Delta\lambda = b \cdot dn/d\lambda$$

где  $b$  – длина основания призмы,

$n$  – показатель преломления материала

Призмы бывают стеклянные и кварцевые

### • Дифракционные решетки

Спектр, даваемый дифракционной решеткой, возникает вследствие дифракции света, проходящего через систему очень тонких щелей, и последующей интерференции его в точке наблюдения.

Возникающие при интерференции максимумы интенсивностей подчиняются уравнению:

$$m\lambda = d \sin \alpha$$

где  $d$  – постоянная решетки

$m$  – порядок спектра ( $m = 1, 2, \dots$ )

$\alpha$  - угол отклонения, равен сумме углов падения и дифракции.

❖ *Последовательность линий в спектре, даваемом дифракционной решеткой, противоположна последовательности линий в спектре призмы.*

### **Регистрация спектров**

- *Фотопластинки*
- *Фотоэлектронные умножители*
- *Полупроводниковые диодные фотолинейки*
  - ❖ *Регистрация интенсивности спектральных линий:*
    - *монохроматором*
    - *полихроматором.*

### **Аналитическое применение спектрального анализа**

- *Спектрографический обзорный анализ*
- *Спектрометрический анализ*

### **Атомизаторы (источники возбуждения)**

Важнейшей характеристикой любого атомизатора является его температура, от которой зависят величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики анализа:

- *точность, т.е. правильность и воспроизводимость*
- *чувствительность.*

### **Основные типы атомизаторов в АЭС**

#### **Пламя**

Вариант АЭС в пламени называют методом эмиссионной фотометрии пламени.

- *Пламя состоит из двух основных зон – восстановительной и окислительной.*
  - *Восстановительная зона – содержит много возбужденных молекул и свободных радикалов ( $C_2$ ,  $CN$ ,  $CO$  и др.). Голубая окраска – возбужденный радикал  $CN$ .*
- Все излучения таких возбужденных частиц накладываются на излучения атомов определяемых элементов и поэтому восстановительная зона не годится для анализа...
- *Окислительная зона – мешающие излучения весьма малы и именно окислительная зона используется в аналитических целях.*

### **Газовое пламя**

- Устойчивое горение пламени возможно только при равных скорости подачи газовой смеси и скорости горения.

Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, °C	Возбуждаемые элементы
Ацетилен	Воздух	1800	Щелочные и щелочноземельные металлы
Ацетилен	Воздух	2200	Щелочные и щелочноземельные металлы
Ацетилен	N <sub>2</sub> O	3200	Тяжелые металлы

### **Электрическая дуга.**

В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока.

- Дуговые атомизаторы не отличаются высокой стабильностью работы:  
 $S_r \approx 0,1 - 0,2$ .

Поэтому дуговые атомизаторы применяют при полуколичественном анализе и для качественного анализа: регистрируют обзорные спектры анализируемых проб.

### **Электрическая искра.**

Искровой разряд существенно стабильнее дугового:  $S_r \approx 0,05 - 0,1$ .

### **Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).**

#### **атомно-абсорбционная спектроскопия**

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона возбужденными свободными атомами.

- Для ААС необходима предварительная атомизация пробы.
- Но, если в АЭС аналитический сигнал формируют возбужденные атомы, то в ААС – невозбужденные.

#### **Резонансное поглощение**

Спектральные линии, для которых переходы между энергетическими уровнями заканчиваются на низшем – основном – уровне называют резонансными.

*Вследствие пространственного расширения плазмы и существующего в ней градиента температур внутри плазмы - преимущественно для резонансных линий - может проходить обратное поглощение спектральных линий - их самопоглощение.*

*Эффект самопоглощения искажает связь между интенсивностью линий  $I$  и числом частиц в плазме  $N_0$ .*

*Однако возникает прямая связь между числом поглощающих атомов и величиной поглощения  $E$ .*

$$E \sim N \sim c$$

*где  $N$  число поглощающих атомов, а  $c$  – их концентрация в анализируемом растворе.*

*Пропорциональность между поглощением и концентрацией атомов составляет основу метода элементного анализа – метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии.*

Свободные атомы, необходимые для осуществления анализа, получают распылением раствора пробы в виде аэрозоля в газовое пламя.

## **Атомизаторы**

В ААС, в отличие от АЭС, рабочий диапазон температур значительно ниже: 800 - 3000 °С, т.к. не требуется возбуждение атомов.

Основные типы источников атомизации:

1. пламена,
2. электротермические (непламенные) атомизаторы.

## **Источники внешнего излучения, поглощаемого в атомизаторе**

- **Лампа с полым катодом.**

Спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода.

Из этого спектра с помощью монохроматора можно выделить одну (обычно наиболее интенсивную) линию и использовать для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

*Газовый разряд в трубках с полым катодом – первичный излучатель при наблюдении резонансного поглощения.*

*Эмиссионный спектр материала катода получают при электрическом тлеющем разряде.*

*Разряд осуществляют при пониженном давлении и в спектре материала катода получают чрезвычайно тонкие линии.*

*Обычно для каждого определяемого элемента требуется специальная трубка с катодом из соответствующего элемента.*

- **Безэлектродные разрядные лампы**

*В безэлектродной разрядной лампе содержится небольшое количество чистого вещества (As, Se, Te, P, Hg, Rb, Cs), которое переводится в атомный пар и возбуждается под действием микроволнового поля.*

### ***Рентгеновская спектроскопия***

- *Чтобы атом испустил квант рентгеновского излучения  $h\nu$ , ему необходимо сообщить энергию.*

*Это можно осуществить облучением пробы:*

- а) потоком электронов -  
эмиссионная спектроскопия*
- б) рентгеновским излучением -  
рентгенофлуоресцентная спектроскопия.*

- *Облучая атомы квантами рентгеновского излучения достаточной энергии, можно вызвать переходы электронов с внутренних, более близких к ядру орбит, сопровождающиеся появлением вакансий.*
- *При последующем переходе электронов с более удаленных орбит на образовавшиеся вакантные разность энергий  $\Delta E$  будет излучаться в виде кванта рентгеновского излучения.*
- *Величина, обратная длине волны наблюдаемой рентгеновской линии, пропорциональна квадрату атомного номера элемента (закон Мозли)*

$$\nu \sim Z^2 \quad \text{и} \quad \nu = 1/\lambda$$

- *Наблюдаемые линии определяются главными квантовыми числами исходного и конечного энергетических состояний.*
- *В противоположность оптической спектроскопии при таких электронных переходах в первую очередь изменяется только главное квантовое число  $n$ . Поэтому рентгеновские спектры отличаются очень малым числом линий и простотой.*

### ***Рентгенофлуоресцентная спектроскопия***



- **Интенсивность рентгеновской флуоресценции зависит от ряда факторов:**
  1. Интенсивности первичного излучения и его распределения по длинам волн.
  2. Числа излучающих атомов, т. е. от толщины пробы.
  3. Аппаратной функции прибора.
  4. Постоянной элемента (учет различных величин, зависящих от атомного номера элемента).
- **Эффекты взаимного влияния элементов из состава анализируемого образца - матричный эффект:**
  1. Поглощение первичного поглощения сопутствующими элементами.
  2. Поглощение флуоресценции определяемого элемента сопутствующими.
  3. Излучение флуоресценции сопутствующих элементов вызывает флуоресценцию определяемого.

### **Рентгенофлуоресцентный спектрометр VRA-30, Cr-анод рентгеновской трубки**

- **Определяемые элементы:  $\geq$  Mg.**
- **Пределы обнаружения:**
  - Mg  $\approx$  1%;
  - Al  $\approx$  0.1 %;
  - Si  $\approx$  0.1 %; (P, S, Cl)  $\approx$  0.01 %;
  - Элементы  $>$  K  $\approx$  0.01 - 0.001 %.

### **Молекулярная спектроскопия**

#### **Абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой части спектра**

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой части спектра называют *спектрофотометрией*.

Объекты спектрофотометрии, как правило, - растворы.

Фотометрируемый раствор помещают в кювету – сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями.

#### **Законы светопоглощения**

- *Закон Бугера-Ламберта-Бера*

Доля поглощенного света прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации поглощающего вещества

### **Закон аддитивности оптических плотностей.**

Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов.

❖ Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным. Минимальное значение концентраций составляют  $10^{-7}$  М или  $\approx 10^{-1}$  мкг/мл.

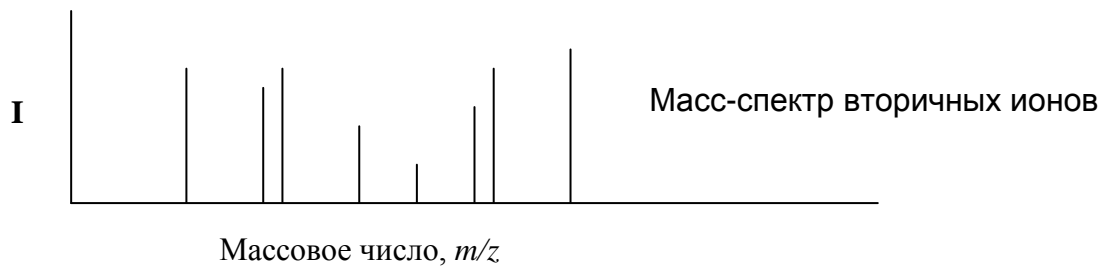
### **Инфракрасная спектроскопия**

- ❖ Колебания молекул
- ❖ Колебательные спектры регистрируют в форме инфракрасных спектров (ИК-спектров)
- ❖ Применение ИК-спектров
  1. Идентификация соединений и структурно-групповой анализ органических веществ.
  2. Количественный анализ (на законах светопоглощения)

### **Характеристические частоты некоторых функциональных групп в органических соединениях**

## **МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ**

- ❖ Метод основан на эффектах взаимодействия ионного пучка, *генерированного под действием электрического разряда или термическим способом*, с поверхностью анализируемого вещества
- ❖ При взаимодействии пучка ионов с поверхностью происходит (1) их рассеяние – *т.н. обратное резерфордское* – и частичное испарение исследуемого материала с образованием нейтральных и ионизированных атомов и атомных групп (кластеров).
- ❖ Анализ полученной смеси вторичных ионов проводят масс-спектроскопическим методом.
- ❖ Два режима метода масс-спектропии вторичных ионов:
  - статический – скорость травления около 1 нм в час, разрешение по глубине 1-5 атомных слоев;
  - динамический - скорость травления около 1 мкм в час, возможен послойный анализ.

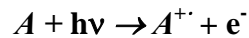


## МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ

- В основе этих методов – измерение энергии вторичных электронов, испускаемых атомами вещества при взаимодействии с потоком высокоэнергетических фотонов или электронов.

### Метод фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА)

Процесс ионизации атома  $A$  фотоном  $h\nu$  :



Кинетическая энергия фотоэлектрона  $E_{\text{kin}}$  определяется его энергией связи  $E_{\text{B}}$  и энергией возбуждающего излучения  $h\nu$ .

С учетом работы выхода электрона  $w$ :

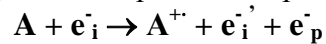
$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - w$$

- Глубина отбора аналитической информации в методе ЭСХА составляет от 10 до 50 Å

### Оже-электронная спектроскопия

*Оже-электрон испускается под действием избытка энергии, существующем в возбужденном изолированном атоме.*

- Ионизация под действием пучка электронов или рентгеновского излучения:



$e_i^-$ ,  $e_i'^-$  - первичный электрон до и после ионизации

$e_p^-$  - вторичный электрон

- Оже-эффект:



$e_A^-$  – оже-электрон

В отличие от фотоэлектрона, для оже-электрона кинетическая энергия не зависит от энергии возбуждающего первичного электрона. Поэтому для регистрации оже-электронов можно использовать полихроматическое рентгеновское излучение или пучек электронов различных энергий.

Глубина отбора аналитической информации в методе Оже-спектроскопии составляет от 5 до 30 Å

## МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

- ❖ Метод основан на эффектах взаимодействия ионного пучка, *генерированного под действием электрического разряда или термическим способом*, с поверхностью анализируемого вещества
- ❖ При взаимодействии пучка ионов с поверхностью происходит (1) их рассеяние – *т.н. обратное резерфордское* – и частичное испарение исследуемого материала с образованием нейтральных и ионизированных атомов и атомных групп (кластеров).
- ❖ Анализ полученной смеси вторичных ионов проводят масс-спектроскопическим методом.
- ❖ Два режима метода масс-спектропии вторичных ионов:
  - статический – скорость травления около 1 нм в час, разрешение по глубине 1-5 атомных слоев;
  - динамический - скорость травления около 1 мкм в час, возможен послойный анализ.

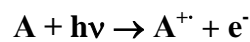


## МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ

- В основе этих методов – измерение энергии вторичных электронов, испускаемых атомами вещества при взаимодействии с потоком высокоэнергетических фотонов или электронов.

### Метод фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА)

Процесс ионизации атома  $A$  фотоном  $h\nu$  :



Кинетическая энергия фотоэлектрона  $E_{\text{kin}}$  определяется его энергией связи  $E_B$  и энергией возбуждающего излучения  $h\nu$ .

С учетом работы выхода электрона  $w$ :

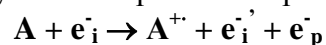
$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - w$$

- Глубина отбора аналитической информации в методе ЭСХА составляет от 10 до 50  $\text{\AA}$

### Оже-электронная спектроскопия

Оже-электрон испускается под действием избытка энергии, существующем в возбужденном изолированном атоме.

- Ионизация под действием пучка электронов или рентгеновского излучения:



$e_i^{-}, e_i'^{-}$  - первичный электрон до и после ионизации

$e_p^{-}$  - вторичный электрон

- **Оже-эффект:**



$e_A^{-}$  – оже-электрон

В отличие от фотоэлектрона, для оже-электрона кинетическая энергия не зависит от энергии возбуждающего первичного электрона. Поэтому для регистрации оже-электронов можно использовать полихроматическое рентгеновское излучение или пучек электронов различных энергий.

Глубина отбора аналитической информации в методе Оже-спектроскопии составляет от 5 до 30  $\text{\AA}$

### 3. Методы анализа исходных веществ и продуктов каталитических реакций

#### Хроматографические методы

*Хроматография – наиболее часто используемый аналитический метод.*

*Хроматография позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав.*

*Хроматография – это физико-химический метод разделения смесей веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – **подвижной и неподвижной**.*

*Хроматография - динамический метод, обеспечивающий многократность актов сорбции – десорбции разделяемых компонентов.*

- *Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество - сорбент – или пленка жидкости, нанесенная на поверхность твердого сорбента.*
- *Подвижная фаза – это жидкость или газ, поток которой проходит через слой неподвижной фазы.*
- *Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы.*
- *Неподвижную (стационарную) фазу помещают стеклянную или металлическую трубку, которая называется **хроматографической колонкой**.*
- *Аликвота анализируемой смеси вводится в поток подвижной фазы - до ее контакта с неподвижной фазой.*

#### **Классификация хроматографических методов**

❖ *По агрегатному состоянию фаз:*

*газовая:*

- *газожидкостная,*
- *газотвердофазная*

*жидкостная:*

- *жидкостно-жидкостная,*
- *жидкостно-твердофазная.*

❖ *По механизму взаимодействия:*

- *распределительная,*
- *сорбционная,*
- *ионнообменная.*

❖ *По технике выполнения:*

- *колоночная,*
- *бумажная.*

❖ *По цели:*

- *аналитическая,*
- *препаративная.*

## **Хроматограф**

*Хроматографическое разделение осуществляют в приборах – хроматографах.*

- *Основной узел хроматографа - колонка*
- *Количество вещества, выходящего из колонки, регистрируют с помощью детектора,*
- *а самописец записывает на диаграмной ленте сигналы детектора – хроматограмму*

- *Схема газового хроматографа*

1. Баллон высокого давления с газом-носителем
2. Манометры
3. Устройство для ввода пробы
4. Хроматографическая колонка
5. Термостат
6. Детектор
7. Самописец

## **Хроматографические параметры**

### **Хроматограмма смеси двух веществ**

- *По оси абсцисс* – время хроматографирования  
(можно объем элюата:  $V_R = t_R \cdot F$  ).
- *По оси ординат* – аналитический сигнал, зависящий от концентрации веществ в элюате.

- *Время от момента ввода пробы до регистрации максимума пика называется временем удерживания  $t_R$ .*
- *Время удерживания  $t_R$  складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной фазе  $t_m$  и неподвижной  $t_s$ :*  
$$t_R = t_m + t_s$$
- *Значение  $t_m$  равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента (инертные газы: азот, аргон).*
- *Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности используют исправленное время удерживания  $t'_R$*

$$t'_R = t_R - t_m$$

- Для характеристики удерживания часто используют понятие удерживаемого объема  $V_R$  – объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку, чтобы элюировать вещество

$$V_R = t_R \cdot F$$

$F$  – объемная скорость потока,  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

- Исправленный удерживаемый объем соответственно равен

$$V'_R = V_R - V_m$$

- При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, температура, состав фаз) значения  $t_R$  и  $V_R$  строго воспроизводимы и используются для идентификации веществ.

#### 4. Элюционные характеристики

##### Хроматограмма

#### 5. Время удерживания, удерживаемый объем

$$V_R = \tau_R W$$

$$V'_R = V_R - V_0$$

- **Эффективный объем**

$$V_{эфф} = j V'_R$$

$$j = 3[(P_1/P_0)^2 - 1] / 2[(P_1/P_0)^3 - 1]$$

- Абсолютный удельный удерживаемый объем

$$V_g = (V_{эфф}/g) \times (273.16/T_K)$$

#### Критерий разделения

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0.5(1)} + \mu_{0.5(2)}}$$



$\mu_{0.5}$  – ширина  
хроматографического пика  
на его полувысоте.

- По аналогии с теорией дистилляционных колонн хроматографическая колонка разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней – тарелок, через которые газ-носитель проходит периодическими толчками.
- Предполагается, что за время каждого толчка на тарелках успевает установиться равновесие между подвижной и неподвижной фазами между всеми компонентами
- Высота теоретической тарелки  $H$

$$H = \frac{L}{N}$$

$L$  – длина колонки,  $N$  – число тарелок

Высота теоретической тарелки характеризует эффективность хроматографического разделения

- Число теоретических тарелок колонки  $N$

$$N = 5.54 \times \left( \frac{V_R}{\Delta V_{0.5}} \right)^2$$

### Критерий селективности

- Газоадсорбционная хроматография

$$K_c = \frac{m - 1}{m + 1}$$

$$m = \frac{\Gamma_{0(2)}}{\Gamma_{0(1)}}$$

$\Gamma_{0(i)}$  – коэффициенты распределения Генри хроматографируемых соединений.

- Критерий разделения

$$K = 0.424 \cdot K_c \cdot \sqrt{N}$$

Зависимость степени разделения смеси 2-х веществ от эффективности колонки и селективности сорбента

Высокая селективность и  
плохая эффективность

Высокая эффективность и  
плохая селективность

Достаточные эффективность и  
селективность

### **Требования к подвижной фазе – газу носителю**

Обычно в качестве газов-носителей используют: азот, гелий, аргон, CO<sub>2</sub>, воздух, водород.

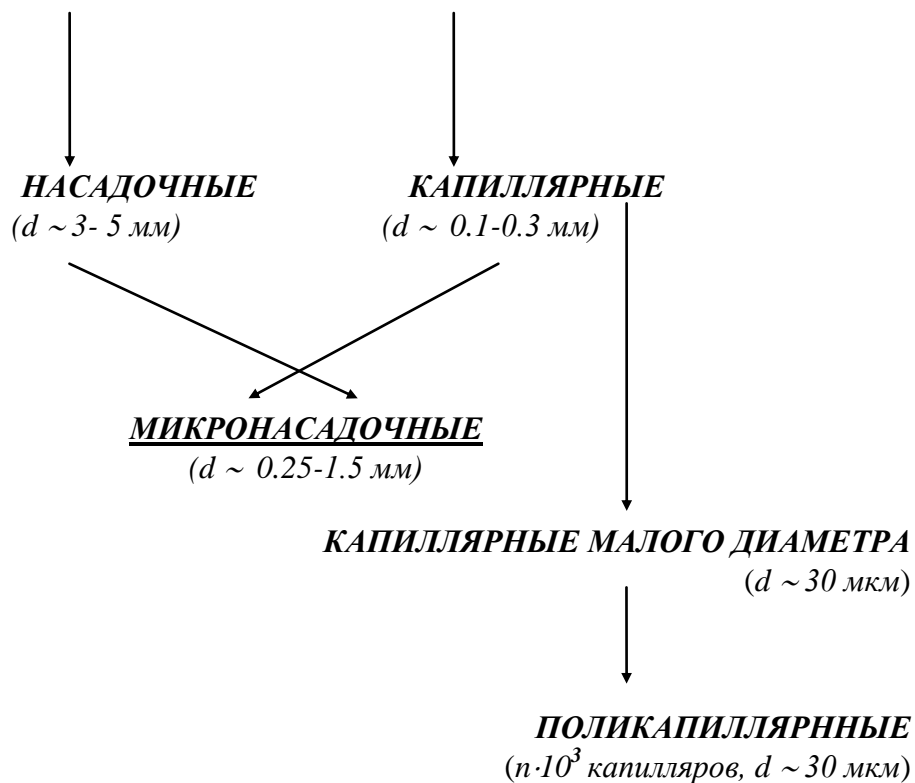
- Инертность по отношению к анализируемым веществам, материалу колонок, сорбентов и детекторов.
- Высокая чистота, взрывобезопасность, доступность.
- Вязкость, оптимальные диффузионные характеристики (эффективность разделения).

### **Требования к хроматографическим колонкам**

- Материал для изготовления колонок – стекло, металлы, полимеры.
- Размеры и форма

- Количество вводимой в колонку аликвотной части пробы не должно перегружать колонку. Обычный объем аликвоты от 1 до 100 микролитров.

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ



### Требования к твердому носителю

- Достаточная удельная поверхность ( $1 - 9 \text{ м}^2/\text{г}$ )
- Значительный и близкий диаметр пор
- Химическая и адсорбционная инертность
- Смачиваемость неподвижной жидкой фазой
- Механическая прочность
- Большой частью применяют носители на основе кизельгура и диатомита; ( $\text{SiO}_2$ )
- Углеродные носители
- Полимерные носители

### Детекторы

- Неселективные
- Селективные

- **Потоковые**
- **Концентрационные**

- Катарометр – неселективный концентрационный детектор «по теплопроводности»
- ПИД - пламенно-ионизационный неселективный потоковый детектор
- ДЭЗ – детектор электронного захвата – селективный потоковый детектор ( $^3\text{He}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ).

Программирование температуры

Размывание хроматографических зон

Характер диффузионных процессов в хроматографии

Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя

- Уравнение ван-Димтера  $H = A + B/\alpha + C\alpha$

Калибровка детекторов

- Интенсивность сигнала детектора зависит от:
    - свойств детектируемого соединения
    - свойств детектирующего устройства
1. Прямой метод: калибровка не требуется, если интенсивность сигнала детектора не зависит от свойств детектируемого соединения.
  2. Метод нормирования с калибровочным коэффициентом.
  3. Метод абсолютной калибровки.

Количественная обработка хроматограмм

- Старые способы определения площади хроматографического пика - планиметром, взвешиванием ...
- Для симметричных пиков целесообразно измерять площадь как произведение высоты на половину ширины
- Современные способы: интеграторы, ЭВМ

## **ЖИДКОСТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Жидкостная адсорбционная хроматография – высокочувствительный и селективный метод анализа растворов многокомпонентных смесей сложных органических соединений.

Впервые этот вариант колоночной хроматографии использовал М. С. Цвет.

- В настоящее время получила широкое распространение высокоэффективная жидкостная хроматография при высоких давлениях (ВЭЖХ), позволяющая очень быстро проводить сложные разделения смесей веществ:
  - не обладающих летучестью,
  - неустойчивых при высоких температурах (высокомолекулярные соединения),
  - разлагающихся при переведении в газообразное состояние.

### **Особенности жидкостных хроматографов**

Жидкостный хроматограф более сложный прибор по сравнению с газовым.

Подача элюэнта (подвижной жидкой фазы) включает ряд дополнительных узлов:

- Систему дегазации жидкой фазы
- Устройство для создания градиента
- Насосы (от 0.1 до 10 мл/мин при давлении до 400 атм.)
- Измерители давления

В хроматографах для высокоэффективной жидкостной хроматографии используют специфические

- устройства ввода проб
- неподвижные твердые фазы
- подвижные фазы
- детекторы
- коллекторы фракций

## Устройства ввода проб

### Неподвижные твердые фазы

- Полярные адсорбенты -  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксиды металлов и др. – для разделения неполярных соединений
- Полярные адсорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.)

Недостаток полярных сорбентов – высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях – подвижных фазах (в  $\text{SiO}_2$  силоксановые группы  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  переходят в силанольные  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ).

- Неполярные адсорбенты - графитированная сажа, кизелгур, диатомит – не проявляют селективности к полярным соединениям.
- Поверхностно-пористые носители – жесткие непористые носители (стеклянные шарики), покрытые пористым слоем полярного или неполярного сорбента. Оказывают малое сопротивление потоку подвижной фазы – увеличивается скорость анализа.

### Подвижные фазы

В жидкостной хроматографии очень важен выбор подвижной фазы.

Природа фазы оказывает большое влияние на:

- селективность разделения
- эффективность колонки
- скорость движения хроматографической полосы.

Подвижная фаза должна:

- растворять анализируемую пробу
- обладать малой вязкостью (коэффициенты диффузии компонентов пробы должны быть достаточно высокими)
- быть инертной, безопасной, дешевой
- из подвижной фазы можно выделять разделенные компоненты.

### Элюирующая (разделяющая) сила подвижной фазы

#### Элюотропный ряд:

пентан < н-гексан < гептан < циклогесан <  
<  $\text{CCl}_4$  < бензол <  $\text{CHCl}_3$  < ацетон <  
< этанол <  $\text{H}_2\text{O}$  <  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### Колонки для ВЭЖХ

- Из стекла или нержавеющей стали
- Прямые колонки длиной 10 – 25 см, внутренний диаметр 4 – 5.5 мм.

- В микроколоночных хроматографах колонки длиной 5 - 6 см, внутренний диаметр 1 - 2 мм.

### Детекторы для ВЭЖХ

- Дифференциальный рефрактометр – универсальный детектор. Чувствительность  $\cong 10^{-6}$  г, диапазон линейности 4 порядка. Недостаток – требует хорошего термостатирования (0.001 °C)
- УФ-детектор  
 $\lambda = 253.7$  нм (наиболее интенсивная линия ртутной лампы низкого давления)  
 Чувствительность  $\cong 10^{-9}$  г, диапазон линейности 5 порядков.
- Фотометры и спектрофотометры (190 – 650 нм)
- Кондуктометрический детектор (ионная хроматография)

### Идентификация состава сложных смесей химических соединений

#### Хроматографические индексы удерживания Ковача

$$I = 100 \times \frac{\lg \tau_{Ri} - \lg \tau_{Ri,z}}{\lg \tau_{(Rz+1)} - \lg \tau_{Ri,z}} + 100 Z$$

$Z$  – число атомов углерода в нормальном алкане

$\tau_{Ri}$  – время удерживания  $i$ -го идентифицируемого соединения

$\tau_z, \tau_{(z+1)}$  – время удерживания  $z$ -го и  $(z+1)$ -го нормальных алканов

$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$	$\tau_{Ri}$	$\tau_7$	$\tau_8$	$\tau_9$
$C_4$	$C_5$	$C_6$	$R_i$	$C_7$	$C_8$	$C_9$

$$I_{Ri} = 653$$

**НЖФ** – сквалан, 100 °С

## Хромато-масс-спектрометрия

### Хроматограф – сепаратор – масс-спектрометр

- Высокоэффективные капиллярные колонки
- Сепараторы:
  - струйный (легкие компоненты характеризуются меньшим количеством движения)
  - пористый (эффузия – молекулярное (не вязкое) течение;  $d_{\text{отверстия}} = 1/10$  свободного пробега молекулы в области высоких давлений)
  - Газ носитель – гелий



## ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ – ТЕРМОГРАФИЯ

Изменение температуры исследуемых веществ сопровождается и их изменением.

- Фазовые переходы
  - плавление
  - кипение
  - взгонка и испарение
  - кристаллизация (аморфное → кристаллическое)
  - перестройка кристаллической структуры ( $\lambda \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ )
- Химические реакции
  - дегидротация
  - диссоциация
  - разложение
  - окисление-восстановление
- Процессы адсорбции - десорбции
- **В общем случае**  
фазовые переходы, дегидротация, восстановление, некоторые процессы разложения сопровождаются эндотермическими эффектами.  
  
кристаллизация, окисление, некоторые процессы разложения сопровождаются экзотермическими эффектами.
- При нагревании меняются химические и физические свойства веществ:
  - выделяются газы
  - меняются механические, оптические, электрические свойства (линейные размеры, электропроводность, термолюминисценция, показатель преломления и т.д.)

Методы термографии

- **Термогравиметрия (ТГ)**
- **Дифференциальный термический анализ (ДТА)**

## **Факторы, влияющие на характер термогравиметрической кривой образца**

Факторы, связанные с измерительным прибором – термовесами:

- скорость нагрева печи,
- скорость записи,
- атмосфера печи,
- форма держателя образца и печи,
  
- Характеристики образца:
  - чувствительность записывающего устройства,
  - химический состав материала контейнера для образца.
- масса образца,
- растворимость в образце выделяющихся из него газов,
- размер частиц образца,
- теплота реакции,
- плотность упаковки частиц образца,
- состав образца,
- теплопроводность

## **Вопросы к зачету по методам аналитической химии в катализе**

### ***Методы определения качественного и количественного элементного состава катализаторов.***

Спектральные атомно-эмиссионные методы

1. пламенная фотометрия
2. атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
3. Атомно-абсорбционная спектофотометрия
4. Рентгено-флуоресцентная спектроскопия
5. Рентгеноспектральный микроанализ

### **Методы молекулярного анализа исходных веществ и продуктов каталитических реакций.**

- **Хроматография**

1. Основные принципы и разновидности хроматографических методов
2. Хроматограмма
3. Элюционные характеристики (удерживаемый объем, характеристика эффективности и селективности разделения)
4. Схема газового хроматографа
5. Хроматографические колонки: типы, области применения
6. Хроматографические сорбенты и НЖФ, их разновидности
7. Хроматографические детекторы (неселективные, селективные; концентрационные, потоковые; катарометр, ПИД, ДЭЗ)
8. Определение количественного состава смесей
9. Определение качественного состава смесей, индексы Ковача
10. Хромато-масс-спектроскопия
11. Схема хромато-масс-спектрометра

- **Термоаналитические (термографические) методы**

1. Физические и химические процессы, проходящие при нагревании веществ
2. Термогравиметрия (ТГ)
3. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

**Список литературы для самостоятельной подготовки в  
рамках курса “Методы аналитической химии в катализе”**

1. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Под ред. Ю. А. Золотова М.: “Высшая школа”. 2000.
2. Руководство по аналитической химии. Под ред. Ю. А. Клячко. М.: “Мир”. 1975.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа. М. Дрофа. 2002.
4. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия. 1979.
5. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М.: “Химия”. 1977.
6. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: “Высшая школа”. 1975.
7. Айвазов Б. В. Введение в хроматографию. М.: “Высшая школа”. 1983.
8. Методы-спутники в газовой хроматографии. М.: “Мир”. 1972.
9. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: “Наука”. 1969.
10. Уэндланд У. Термические метода анализа. М.: “Мир”. 1978.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».


Автор: Малахов Владислав Вениаминович, д.х.н., профессор кафедры катализа и адсорбции ФЕН,



подпись

Программа одобрена на заседании кафедры катализа и адсорбции

"21" апреля 2014 г.

Секретарь кафедры катализа и адсорбции ФЕН НГУ, к.х.н.  И.В. Делий